A MON PÈRE ET A MA MÈRE.

MES PREMIERS ET MEILLEURS AMIS.

Amour filial.

A MONSIEUR E. BARRUEL,

PHARMACIEN,

MON MAITRE EN CHIMIE ET EN PHARMACIE, ET MON AMI.

Reconnaissance.

EUGÈNE MARCHAND.

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

SUR LES BASES SALIFIABLES

ORGANIQUES,

ET SUR LEUR CONSTITUTION CHIMIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

PAR J. E. A. MARCHAND,

DE FÉCAMP, DÉPARTEMENT DE LA SEINE-INFÉRIEURE,

le 18 août 1840.



PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

—

1840.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Orfila.
Richard.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bouillon-Lagrange, Directeur.
Pelletier, Directeur adjoint.
Bussy, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM.	Bussy.	Chimie.
	Gaultier de Claubry.	
	Lecanu.	Pharmacie.
	Chevallier.	
	Guibourt.	Histoire Naturelle.
	Guilbert.	
	Guyart.	Botanique.
	Clarion.	
	Caventou.	Toxicologie.
	Soubeiran	Physique.

Nota. *L'Ecole ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

AVANT-PROPOS.

Parmi les médicaments chimiques dont la préparation m'a été départie par le sort se trouvent plusieurs alcalis organiques; je pense devoir profiter de cette circonstance pour présenter quelques considérations générales sur la nature et la constitution chimique des bases salifiables organiques, en faisant connaître en même temps quelques-unes des conclusions que je crois pouvoir tirer des résultats d'une série d'expériences (non encore terminées) que j'ai entreprises dans le but de jeter quelque jour sur l'action remarquable exercée par certains agents déshydrogénants, sur cette classe de corps si importants et si remarquables de la chimie organique.

Le but que je me propose en réunissant ainsi en un seul corps de doctrine les travaux et les opinions des chimistes illustres qui se sont occupés de cette série de composés chimiques, parmi lesquels se trouvent les médicaments les plus énergiques que possède la pharmacie, est de rendre plus facile à saisir l'ensemble des caractères qui leur sont propres, ainsi que la facilité avec laquelle on peut les rattacher à un corps bien important, qui a toujours fixé l'attention des chimistes; j'entends parler ici de l'ammoniaque, qui a servi en quelque sorte de point de départ aux chimistes pour établir quelques-unes de ces théories si ingénieuses qui rendent tout à la fois l'étude de la chimie si agréable et si philosophique.

Ce travail, qui est au dessus de mes forces et que je suis obligé de faire à la hâte, sera sans doute bien imparfait; mais si je puis par cet essai attirer l'attention de mes maîtres sur l'utilité qu'il y aurait à exprimer d'une manière claire et simple les théories qui peuvent se rattacher aux alcalis organiques, je me trouverai bien amplement dédommagé.



CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

SUR

Les Bases salifiables organiques

ET SUR LEUR CONSTITUTION CHIMIQUE.

En chimie générale nous donnons le nom de base salifiable à tous les corps susceptibles de se combiner avec les acides et d'en neutraliser les propriétés; mais suivant que ces corps sont tirés du règne inorganique ou du règne organique, nous les désignons par les noms de bases inorganiques, de bases organiques.

Cette distinction des bases salifiables en inorganiques ou minérales, et en organiques ou végétales et animales, n'est pas seulement fondée sur leur origine, ce serait une classification trop futile; elle l'est encore sur la manière dont ces corps se comportent vis-à-vis des acides. En effet nous savons tous que lorsqu'une base minérale telle que la potasse, l'oxide de fer, se combine avec un oxacide, elle ne change pas de nature, et n'exige l'intervention d'aucun autre corps pour se combiner avec cet acide. Nous verrons au contraire dans le cours de cette dissertation que les bases salifiables organiques, de même que l'ammoniaque, que je range parmi elles, ne peuvent se combiner avec ces mêmes oxacides qu'autant qu'elles s'assimilent en même temps les éléments d'une proportion d'eau.

La connaissance des bases salifiables organiques, que l'on désigne encore par le nom d'alcalis organiques, ne date que des premières années de ce siècle. L'ammoniaque que je leur assimile ici était connue, à la vérité, bien antérieurement, mais les chimistes anciens et la plupart des chimistes modernes la considéraient et la considèrent encore comme un alcali inorganique; mais je pense que c'est à tort, et qu'en raison même de sa constitution nous devons la ranger parmi les alcalis organiques.

Derosne, pharmacien de Paris, dans un mémoire qu'il présenta à la Société de pharmacie de Paris, en l'an XI de la république, fut le premier qui signala dans l'opium la présence d'un principe cristallisable, qu'il désigna sous le nom de sel de l'opium, peu soluble dans l'eau pure, mais très soluble même à froid dans l'eau acidulée. Bien-

tôt Armand Séguin, dans un mémoire qu'il présenta à la première classe de l'Institut, en 1804, annonça avoir trouvé dans l'opium une substance cristallisable insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et les acides. A la même époque à peu près Sertuerner isolait également ce principe de l'opium, mais dans un plus grand état de pureté. Plus tard Vauquelin, en 1809, signala dans la belladone la présence d'un principe azoté, soluble dans l'alcool, et susceptible de se combiner avec le tannin, qui le rend insoluble dans l'eau.

Ces travaux si remarquables, qui déjà étaient le prélude de brillantes découvertes, produisirent peu d'effet sur l'esprit des chimistes, parceque leurs auteurs ne reconnurent pas la nature des corps qu'ils avaient isolés. Ce ne fut qu'en 1816 que Sertuerner, reprenant ses premiers travaux sur l'analyse de l'opium, parvint à obtenir à l'état de pureté une substance blanche cristalline, douée des propriétés qui caractérisent les bases salifiables. Il appela cette substance *morphium, morphine*. Son mémoire, inséré dans le cinquième volume des *Annales de Chimie et de Physique*, excita au plus haut degré l'attention des chimistes, et il fut bientôt suivi d'observations de M. Robiquet, de ce chimiste illustre dont la science et l'École de Pharmacie en particulier déplorent la perte récente. M. Robiquet, dans son mémoire constata la majeure partie des observations de Sertuerner, et il fit connaître en outre un procédé pour retirer de l'opium, tout à la fois et séparément, le sel de Dérosne (la narcotine) et la morphine.

A partir de cette époque les chimistes répétèrent à l'envi les expériences de Sertuerner, et cherchèrent par des moyens plus ou moins analogues à ceux qu'il avait employés à découvrir les principes qui pouvaient communiquer à certains médicaments leurs propriétés actives. Parmi les chimistes qui se sont le plus distingués dans cette sorte de recherches je dois citer MM. Pelletier et Caventou, qui découvrirent un assez grand nombre de bases salifiables organiques, et notamment la quinine, médicament d'une utilité si grande par tous les services qu'il rend journellement à l'art de guérir.

Les bases salifiables organiques, si nous y joignons l'ammoniaque, peuvent se présenter sous trois formes différentes, soit à l'état solide, soit à l'état liquide, soit à l'état gazeux. Parmi celles qui se présentent à l'état solide les unes peuvent être obtenues cristallisées; les autres, au contraire, n'ont pu jusqu'à ce jour être obtenues que sous forme pulvérulente ou en masse amorphe.

Les bases salifiables organiques sont en général peu solubles dans l'eau, quelques-unes cependant s'y dissolvent avec une assez grande facilité. Elles sont au contraire beaucoup plus solubles dans l'alcool; quelques-unes sont solubles dans l'éther. Elles se combinent facilement aux acides minéraux et végétaux, dont elles saturent, pour la

plupart, parfaitement les propriétés. Les combinaisons qu'elles forment avec les acides sulfurique, azotique, chlorydrique et acétique, sont en général solubles dans l'eau; celles qu'elles forment avec les acides tartrique, oxalique, gallique, tannique, sont au contraire généralement insolubles dans l'eau, mais solubles dans ce liquide à la faveur d'un excès de l'acide qui les retient en combinaison.

Les alcalis organiques sont généralement doués d'une saveur xtrêmement amère, qui se retrouve à un très haut degré dans les combinaisons solubles qu'ils forment avec les acides.

Soumis à l'action du calorique dans des vaisseaux fermés, les uns se décomposent, les autres au contraire peuvent être volatilisés sans éprouver aucune altération. Parmi ces derniers je citerai la conicine, la nicotine, la cinchonine, la daturine et l'hyoscyamine. Les alcalis organiques qui ne peuvent éprouver l'action du calorique sans se décomposer entrent d'abord en fusion, puis se transforment sous l'influence de cet agent en produits goudronneux assez abondants, et mélangés d'une liqueur aqueuse empyreumatique, tenant en dissolution de l'ammoniaque ou même de l'acétate ou du carbonate basique d'ammoniaque. Pendant l'expérience il se dégage toujours une petite quantité de gaz combustibles.

Soumis à l'action d'une température élevée, au contact de l'air, tous les alcalis organiques peuvent brûler à la manière des substances résineuses, c'est à dire avec une flamme très fuligineuse.

Les bases salifiables organiques jouissent en général de la propriété de réagir sur les couleurs végétales à la manière des alcalis inorganiques, la potasse, la soude, c'est à dire qu'elles verdissent le sirop de violettes, et qu'elles ramènent au bleu la couleur du tournesol rougi par un acide. Cependant quelques-unes d'entre elles ne jouissent de cette propriété qu'à un très faible degré, et il en est quelques-unes même qui en sont complétement dépourvues.

Les combinaisons salines, résultant de l'union des alcalis organiques avec les acides, sont toujours décomposées quand on les soumet à l'action de la pile. La base se rend au pôle négatif et l'acide au pôle positif.

Soumises à l'action des acides minéraux concentrés, les bases salifiables organiques sont plus ou moins altérées; l'acide sulfurique les détruit toujours, et les transforme par conséquent en produits nouveaux qui n'ont pas encore été examinés. En réagissant sur quelques-unes d'entres elles, cet acide donne quelquefois lieu à des phénomènes de coloration fort jolis et très remarquables; ainsi, par exemple, quand on en mélange une goutte avec une petite quantité de vératrine la masse devient jaune orangée, puis rouge, et enfin violette. Cette propriété remarquable est tout à fait caractéristique pour la vératrine.

L'acide azotique quand il est concentré, et qu'on le fait agir les alcalis organiques, donne lieu à des phénomènes qui sont a fort remarquables, et que l'on met souvent à profit pour disting quelques-uns de ces corps. En effet cette acide détermine souvent des phénomènes de coloration qui sont toujours les mêmes pour le même alcali organique, et qui lorsqu'ils se manifestent sont tantôt jaunes, tantôt rouges. L'altération que les alcalis organiques éprouvent dans ce cas n'est pas encore connue. J'avais commencé une série de recherches pour parvenir à cette connaissance, mais des circonstances particulières me forcent à interrompre ce travail, dont je ne puis encore faire connaître la nature ; je vais avoir bientôt l'occasion de signaler quelques-unes des conclusions que je crois pouvoir tirer déjà de mes expériences.

Lorsque l'on fait agir l'acide azotique concentré sur les alcalis organiques à l'aide de la chaleur, très souvent l'alcali est converti en acide oxalique.

L'acide iodique jouit de la propriété de se combiner avec toutes les bases salifiables organiques, et de former avec elles des combinaisons qui sont presque toutes insolubles. Sérullas avait même conseillé de mettre cette propriété à profit, comme étant la plus convenable pour précipiter les plus petites quantités possibles de ces bases libres ou combinées de leurs dissolutions alcooliques et aqueuses. Cet acide iodique peut dans certaines circonstances se combiner avec la morphine de même qu'avec toutes les autres bases organiques, comme je viens de le dire, et ainsi que cela résulte des observations de M. Pelletier; mais dans des circonstances ordinaires il exerce sur cet alcali une action toute spéciale et caractéristique. En effet l'acide iodique mis en contact avec une dissolution de morphine est décomposé; son oxigène se porte sur les éléments de la morphine, qu'il transforme en un produit nouveau, tandis que l'iode devient libre. Sérullas avait bien vu que dans cette réduction de l'acide iodique par la morphine il se produit deux matières, l'une rose soluble dans l'eau, l'autre jaune brunâtre peu soluble. Sérullas considérait cette dernière matière comme une combinaison de morphine altérée avec de l'iode et de l'acide iodique. M. Pelletier, qui a étudié cette réaction avec plus de soin que Sérullas ne l'avait fait, a reconnu qu'au moment de la réduction de l'acide iodique par la morphine la matière rose se produit, mais qu'en même temps il se produit une matière brune rougeâtre, que M. Pelletier considère comme provenant de la combinaison de l'iode devenu libre avec une portion de la morphine non décomposée ; mais cette matière brune soumise à son tour à l'action de l'acide iodique est elle même décomposée et transformée en matière rose. Cette observation de M. Pelletier est du plus haut intérêt; mais je ne puis admettre avec

lui que la matière brune ait la constitution qu'il lui assigne; je la considère plutôt comme un hydriodate ioduré de morphine. D'ailleurs je crois pouvoir affirmer que la matière rose qui se produit dans ce cas n'est pas le seul résultat de la décomposition de la morphine, car j'ai eu l'occasion d'observer, dans le cours des recherches que j'ai entreprises dans le but de connaître l'action exercée par les corps déshydrogénants sur les alcalis organiques et les produits de cette réaction; car j'ai eu, dis-je, l'occasion d'observer, indépendamment de cette matière colorante, la production d'une matière cristallisable assez abondante et douée de propriétés éminemment acides.

Les hydracides peuvent se combiner directement avec les alcalis organiques sans se décomposer. De cette combinaison résultent des sels haloïdes analogues aux chlorure, iodure, etc., d'ammonium. M. Caillot a fait l'observation que les hydrochlorates et les iodhydrates d'alcalis organiques sont susceptibles de se combiner avec les bi-chlorure et bi-iodure de mercure, pour former avec eux des chlorures et des iodures doubles insolubles. Il a observé encore que les chlorures doubles, au moment de leur préparation, se présentent sous forme de précipités floconneux, doués d'une saveur mercurielle très prononcée.

Il a été impossible jusqu'à présent d'unir le soufre et le phosphore avec les alcalis organiques; l'action que le chlore, l'iode et le brôme exercent sur eux est fort remarquable : ils donnent presque toujours lieu à des phénomènes de coloration plus ou moins intenses et plus ou moins caractéristiques. M. Donné avait dans ces derniers temps cherché à mettre à profit les phénomènes de coloration qui se manifestent quand on fait réagir les vapeurs de brôme et d'iode sur les alcalis organiques; mais il résulte d'observations exactes dues à M. Chevreuil que ces phénomènes ne sont pas assez stables ni assez constants pour que l'on puisse en tirer quelque parti.

Que deviennent les alcalis organiques lorsqu'on les soumet ainsi à l'action des corps halogènes? C'est ce qu'il est difficile de dire dans l'état actuel de la science, les recherches entreprises sur cette sorte de réaction étant encore trop peu nombreuses; mais on peut admettre à l'aide de la loi des substitutions de M. Dumas que les alcalis organiques perdent complétement ou seulement une partie de leur hydrogène, en absorbant une quantité probablement équivalente du corps halogène réagissant. Cependant il me paraît assez vraisemblable que les alcalis organiques quand on les soumet à ces sortes de réactions perdent d'abord une certaine quantité de leur hydrogène, sans s'assimiler aucune partie du corps déshydrogénant réagissant, car soit que l'on emploie le chlore, l'iode ou l'oxigène lui-même, il semble que l'on obtient toujours à une certaine époque

de la réaction des produits de même nature et jouissant de propriétés semblables. C'est ce qui arrive du moins pour la quinine et la morphine.

Il résulte d'un beau travail de M. Pelletier que l'iode peut s'unir directement à la plupart des bases organiques, en produisant des combinaisons définies dans lesquelles la base et l'iode sont dans des rapports atomiques simples. C'est ce que l'on observe avec la strychnine, la brucine, la quinine, la cinchonine, la codéine; mais lorsque l'on fait réagir directement l'iode sur la morphine des phénomènes d'un tout autre ordre se manifestent; l'iode réagit sur les éléments de la morphine; il se produit de l'acide iodhydrique qui devient libre, la morphine disparaît complétement, et l'on obtient pour résidu une matière brune rougeâtre de nature inconnue et formée d'iode combiné à une partie des éléments de la morphine décomposée.

Lorsque l'on fait agir avec prudence le chlore, puis l'ammoniaque sur la quinine et la cinchonine ou sur leurs sels, la liqueur se colore en un beau vert émeraude. M. André, qui a étudié avec soin cette réaction que l'on considère comme caractéristique de ces deux alcalis a reconnu que lorsqu'on met pendant quelque temps de la quinine pulvérisée en contact avec du chlore gazeux, l'alcali se colore en rouge carmin, et devient soluble dans l'eau. Lorsque l'on opère au contact de l'eau, cette coloration se fait avec beaucoup plus de difficulté, ou même elle peut ne pas se manifester. Lorsque l'action du chlore sur la quinine n'a pas été trop prolongée, si l'on dissout la matière rouge dans l'eau et qu'on la traite par l'ammoniaque, elle se colore en vert.

La matière colorante rouge qui se produit pendant cette réaction semble être un produit constant de l'action des corps déshydrogénants sur la quinine, car je l'ai obtenue aussi en faisant réagir l'oxigène par un moyen particulier sur cet alcali organique. Cette matière colorante, telle que je l'ai obtenue, est d'un rouge si intense lorsqu'elle est desséchée sur une carte, en couche de l'épaisseur d'une feuille de papier, qu'elle paraît presque noire. Elle est incristallisable, douée d'une saveur excessivement amère qui n'a rien de désagréable. Elle est soluble dans l'eau, à laquelle elle communique sa couleur et sa saveur. Lorsque j'ai préparé cette substance j'ai obtenu en même temps, par évaporation de la liqueur dans laquelle s'était opérée la réaction, une multitude de petits cristaux groupés en faisceaux radiés et doués d'une saveur amère. Ces cristaux, qui sont doués de propriétés alcalines, sont peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante, d'où ils se déposent par le refroidissement. Ils semblent différer complétement de la quinine par leurs propriétés, mais je n'ai pu en étudier tous les caractères, le temps m'ayant manqué; cependant je dois dire que, trai-

tés par l'eau de chlore, puis par l'ammoniaque, ils se dissolvent en donnant lieu à la coloration vert émeraude qui appartient à la quinine. La liqueur abandonnée à elle-même au contact de l'air et au soleil ne tarda pas à laisser se déposer des petits flocons cristallins d'une matière verte très foncée, qui après vingt-quatre heures étaient réunis au fond du verre sous forme pulvérulente. La liqueur qui les surnageait avait une couleur jaune très intense. Malgré cette série de phénomènes, je pense que les cristaux que j'ai ainsi obtenus par la réaction de l'oxigène sur la quinine ne contiennent plus aucune trace de cet alcali, et je suis porté à admettre que le phénomène de coloration en vert que je viens de signaler peut tout à la fois servir à caractériser la quinine et la cinchonine et les corps qui en dérivent.

M. André a continué avec soin l'étude de l'action du chlore sur la quinine, et il a reconnu encore que lorsque après avoir dissous la quinine dans l'eau on la soumet à l'action prolongée du chlore, elle se décompose complétement, et se transforme en une matière blanche insoluble dans l'eau froide, qui étant desséchée est pulvérulente et brunâtre. Cette substance est soluble dans l'alcool; elle rougit le tournesol, est très soluble dans les alcalis et peu soluble au contraire dans les acides. Lorsqu'on la met en contact avec l'eau chaude elle se dissout, et se convertit en une matière rouge brune. Cette dernière substance se dissout dans l'alcool, qu'elle colore en rouge carmin. Elle est inaltérable par les acides, et les alcalis précipitent de sa dissolution une matière rouge violacée.

Les travaux de M. Pelletier sur l'action exercée par l'iode sur les alcalis organiques, et les observations de M. André sur l'action exercée par le chlore sur la quinine, nous permettent donc de tirer cette conclusion : que lorsqu'on fait agir un corps halogène sur les alcalis organiques, ce corps halogène, s'il ne jouit pas de propriétés déshydrogénantes trop énergiques, pourra se combiner avec eux en proportions simples, et sans leur faire éprouver d'altération; mais au contraire que lorsque le corps halogène jouit de propriétés déshydrogénantes fort énergiques, il réagit sur les éléments des alcalis organiques, et les transforme en produits nouveaux, parmi lesquels on remarque surtout des matières colorantes.

Si maintenant je cherche à tirer des conclusions des résultats que j'ai obtenus dans mes expériences, je suis amené à admettre avec quelque vraisemblance que très souvent, sinon toujours, lorsque l'on fait réagir par un moyen quelconque l'oxigène sur les bases salifiables organiques, il se développe des matières colorantes qui sont accompagnées de substances cristallisables douées de caractères particuliers, mais que suivant que l'on opère sur des alcalis organiques qui pour un équivalent renferment un équivalent d'azote, ou sur des

alcalis organiques qui pour un équivalent en renferment deux d'azote, jouissent de propriétés électro-chimiques différentes. En effet, lorsque la base ne renferme qu'un équivalent d'azote, le produit cristallin jouit de propriétés acides; mais lorsque la base contient deux équivalents d'azote, le produit cristallin semble jouir au contraire de propriétés alcalines. Ces résultats, comme on le voit, seraient très importants si l'expérience vient les confirmer. C'est ce qui m'engagera à reprendre bientôt la suite de mes travaux, travaux que je regrette beaucoup de ne pouvoir faire mieux connaître actuellement, mais que je me propose de soumettre au jugement de l'Académie des sciences aussitôt qu'ils seront achevés.

Constitution chimique des alcalis organiques

La connaissance de la constitution de cette classe de corps est du plus grand intérêt sous le rapport de la philosophie chimique, et ce n'est que lorsqu'on la possède parfaitement que l'on se trouve à même de pouvoir concevoir leur manière d'être ainsi que les différentes transformations qu'ils subissent dans les réactions que nous provoquons à volonté entre leurs éléments. Cette idée a toujours frappé les chimistes; aussi avons-nous vu des savants du plus grand mérite, MM. Pelletier et Dumas, M. Liebig, M. Robiquet, M. Couerbe, M. Regnault s'en occuper successivement. C'est qu'en effet à la constitution chimique des alcalis organiques se rapportent les différentes opinions des chimistes sur la manière dont sont groupés leurs éléments et sur la manière dont ils se combinent avec les oxacides et les hydracides.

Les bases salifiables n'existent pas toutes dans la nature, quelques-unes sont le produit de l'art, et il en est même qui peuvent être tout à la fois le produit de l'art et celui de la nature. Elles sont toutes remarquables par leur composition. En effet, elles sont toujours formées de plusieurs éléments, l'hydrogène, le carbone, l'azote et l'oxigène; mais parmi ces éléments deux seulement semblent être indispensables à leur constitution : ce sont l'hydrogène et l'azote, que l'on pourrait en quelque sorte, et probablement avec raison, considérer comme les éléments minéralisateurs de ces corps.

En effet, il suffit de jeter un coup d'œil sur la composition des alcalis organiques suivants, qui ont été analysés par M. Liebig et par M. Régnault, pour s'assurer de cette vérité :

Ammoniaque. . . .	H^6Az^2.
Morphine.	$H^{40}C^{35}Az^2O^6$.
Codéine.	$H^{40}C^{35}Az^2O^5$.
Narcotine.	$H^{46}C^{44}Az^2O^{13}$.
Urée.	$H^8C^2Az^4O^2$.
Quinine.	$H^{48}C^{40}Az^4O^4$.

Cinchonine. . . .	$H^{48}C^{40}Az^{4}O^{2}$.
Aricine.	$H^{48}C^{40}Az^{4}O^{6}$.
Strychnine.	$H^{44}C^{42}Az^{4}O^{4}$.
Brucine.	$H^{52}C^{46}Az^{4}O^{8}$.
Mélamine.	$H^{12}C^{12}Az^{12}$.
Amméline.	$H^{10}C^{12}Az^{10}O^{2}$.

On voit facilement, en considérant dans ce tableau la composition de la mélamine, que l'oxigène est le premier élément qui puisse disparaître, et que ce n'est qu'après lui que le carbone peut disparaître à son tour, comme on le voit pour l'ammoniaque.

Dans l'état actuel de la science le nombre des alcalis organiques est de vingt-cinq environ ; nul doute que par la suite ce nombre ne s'élève encore. Du reste le nombre des alcalis organiques dont j'ai donné la composition plus haut est suffisant pour nous permettre de fixer nos idées sur la constitution de ces corps.

Les opinions des chimistes sur la constitution des alcalis organiques et sur leur origine ont singulièrement varié. Lorsque Sertuerner eut fait connaître la morphine, M. Robiquet, pensant que cette base ne devait ses propriétés alcalines qu'à la présence de l'ammoniaque employée dans sa préparation, et qu'elle retenait avec beaucoup de force, chercha à substituer la magnésie à l'ammoniaque pour la préparation de cet alcali ; mais la morphine qu'il obtint ainsi était douée des mêmes propriétés que celle obtenue à l'aide de l'ammoniaque. Cependant, malgré ces résultats, les doutes de M. Robiquet sur l'alcalinité propre de la morphine ne disparurent pas encore ; ce ne fut que beaucoup plus tard après que les faits se furent multipliés dans la science et lorsque MM. Pelletier et Couerbe, en soumettant une infusion d'opium à l'action d'un faible courant électrique, obtinrent de l'acide méconique au pôle positif de leur pile, et des flocons nombreux s'agglomérant en petites masses grenues au pôle négatif. Ces flocons, dissous dans l'alcool et cristallisés, jouissaient de toutes les propriétés qui appartiennent à la morphine obtenue par les procédés de Sertuerner et de M. Robiquet.

Ces faits, qui étaient sans réplique et qui démontraient la présence de la morphine comme morphine dans l'opium, ayant achevé de détruire l'opinion anti-alcoloïdienne de M. Robiquet, ce fut alors qu'il émit l'opinion que l'azote devait se trouver dans ces bases à l'état d'ammoniaque. Cette opinion peut paraître au premier abord assez vraisemblable, car elle semble être confirmée par les faits. En effet, si l'on soumet les alcalis organiques à la distillation sèche, ces alcalis se détruisent en dégageant de l'ammoniaque ou des produits ammoniacaux. Le même phénomène se reproduit encore lorsque l'on fait bouillir un alcali organique avec de la potasse caustique. Cependant je dois me hâter de dire que ces faits ne prouvent rien en

faveur de l'opinion de M. Robiquet, car la plupart des matières azotées, malgré qu'elles ne soient pas douées de propriétés alcalines, se comportent de la même manière quand on les place dans les mêmes circonstances.

M. Liebig, dans un travail qu'il publia, en 1831, sur la composition des alcalis organiques, annonça que toutes les bases salifiables organiques pour un équivalent contiennent l'équivalent d'azote. Ce travail était remarquable en ce qu'il amenait à admettre que la quantité d'azote qui se trouverait contenue dans un équivalent de base serait la même que celle contenue dans un équivalent d'ammoniaque. Ce travail corroborait donc en quelque sorte l'opinion de M. Robiquet : nous verrons bientôt ce que l'on doit en penser.

Plus récemment, M. Matteuci, réfléchissant à ces travaux de M. Liebig, et surtout à ce que, d'après l'opinion de M. Berzelius, les bases organiques exigent toujours le concours de l'eau pour se combiner avec les oxacides, soumit de la narcotine à l'action d'une pile électrique très faible. Il put ainsi obtenir des traces d'ammoniaque, et il conclut de là que l'opinion de M. Robiquet était exacte. Cependant ces faits ne prouvent rien, sinon que sous l'influence d'un courant électrique très faible les éléments d'un alcali organique peuvent se grouper sous un tout autre ordre que celui sous lequel ils existent, et que par suite de cette réaction de l'ammoniaque se trouve produite.

D'après tous ces travaux, on est conduit à admettre que les propriétés alcalines des corps qui nous occupent sont liées avec la présence de l'azote, et que l'on peut y supposer ce corps, soit sous forme d'ammoniaque, soit sous toute autre forme de combinaison inconnue.

M. Dumas, considérant que l'urée, de même que toutes les bases salifiables organiques, est susceptible de former, en s'unissant avec les acides, des combinaisons définies, et que d'ailleurs elle se rapproche entièrement des alcalis organiques par sa constitution, envisage ces corps comme étant de véritables amides, résultant de l'action de l'ammoniaque sur un acide préexistant à leur formation. Cette opinion de M. Dumas semble être confirmée par l'observation que MM. Robiquet et Bussy nous ont fait connaître au commencement de cette année, dans une *Note* qu'ils publièrent *sur l'huile volatile de moutarde*. En effet, ces savants, en examinant le produit cristallin signalé par MM. Dumas et Pelouze, et que l'on obtient en traitant l'huile volatile de moutarde par l'ammoniaque, reconnurent que les cristaux blancs qui sont formés des éléments de l'ammoniaque unis à ceux de l'huile volatile de moutarde ont une constitution telle que l'on ne peut plus en retirer par aucun moyen ni huile volatile de moutarde ni ammoniaque. Ces cristaux, lorsqu'on les mélange avec

du bioxide de mercure, donnent lieu à une réaction très vive et instantanée, avec dégagement de chaleur, production de vapeur, et d'une matière brune, douée de propriétés alcalines, sans qu'il y ait d'ammoniaque dégagée. Cette masse étant traitée, soit par l'éther, soit par l'eau pure, se dissout partiellement, et la liqueur filtrée, puis évaporée dans le vide, laisse une résidu visqueux et comme huileux, très alcalin, doué de propriétés basiques, ne dégageant pas d'ammoniaque quand on le traite à froid par la potasse, et chassant, au contraire, un peu d'ammoniaque des sels ammoniacaux, avec lesquels on le mélange. Cette nouvelle substance alcaline, comme on le voit, tire son origine de l'ammoniaque; mais elle n'en contient plus, et, sous ce rapport, elle me semble infirmer l'opinion de M. Robiquet, qui voulait admettre que l'azote se trouve dans ces bases organiques à l'état d'ammoniaque; mais elle vient, au contraire, ainsi que je l'ai déjà dit, à l'appui de l'opinion de M. Dumas, qui considère les alcalis organiques comme de véritables amides provenant de la réaction de l'ammoniaque sur des acides particuliers.

Lorsque l'on étudie comparativement la constitution élémentaire des différents alcalis organiques, on arrive, pour quelques-uns d'entre eux, les alcalis des quinquinas, par exemple, à pouvoir les considérer comme des oxides différents d'un même radical. Ainsi, ces alcalis des quinquinas peuvent être considérés comme ayant pour base primitive un radical particulier, $H^{48}C^{40}Az^{4}$. En effet,

La cinchonine est représentée par. . $H^{48}C^{40}Az^{4}+O^{2}$.
La quinine, à son tour, l'est par. . . $H^{48}C^{40}Az^{4}+O^{4}$.
L'aricine enfin l'est elle-même par. . $H^{48}C^{40}Az^{4}+O^{6}$.

On peut donc considérer ces différentes bases comme étant : la première un protoxide, la seconde un bioxide, et la troisième un tritoxide du radical particulier $H^{48}C^{40}Az^{4}$.

M. Couerbe, poussant cette comparaison plus loin, considère non seulement les alcalis des quinquinas, mais encore la sabadilline et la *résini-gomme*, dont on lui doit la découverte, comme des hydrates ou des oxides hydratés d'un même radical, qui serait alors $H^{40}C^{40}Az^{4}$, radical dans lequel l'azote, selon lui, remplirait le rôle de l'oxigène dans les combinaisons oxigénées, et qui par conséquent serait l'azotide d'un hydrogène carboné.

Cette distinction des alcalis organiques et leur classification, d'après des radicaux particuliers qui leur seraient communs, pourrait, comme on le voit, varier à l'infini avec l'opinion des chimistes, et je pense que dans l'état actuel de la science elle serait plus nuisible qu'utile; aussi n'en parlerai-je pas davantage.

Il résulte de tout ce qui précède que l'opinion des chimistes sur la cause de l'alcalinité des corps qui nous occupent n'est pas encore

fixée, et qu'il sera difficile, pour ne pas dire impossible, de l'expliquer de longtemps. Il est impossible d'admettre que ces bases renferment de l'ammoniaque et lui doivent leurs propriétés alcalines, car il faudrait que l'ammoniaque fût combinée à un autre corps, sans avoir perdu de sa capacité de saturation. Il est probable que ces corps doivent leur alcalinité au groupement des molécules élémentaires qui entrent dans leur constitution et à la forme de leur molécule intégrante.

Sans m'arrêter plus longtemps à toutes ces considérations, qui pour la plupart ne sont qu'un jeu de l'esprit humain, je vais envisager l'état moléculaire des alcalis organiques sous un autre point de vue, qui me semble se rapprocher davantage de la vérité.

Les travaux de MM. Pelletier et Dumas sur la constitution chimique des alcalis organiques avaient porté une grave atteinte à l'opinion de M. Robiquet sur la cause de l'alcalinité de ces corps. Ces habiles chimistes avaient reconnu en effet que la morphine, qui, selon eux, ne contenait que 5-25 pour cent d'azote (1), sature une plus grande quantité d'acide que la quinine qui en contient 8-60 pour cent. Cependant M. Liebig, dans le travail dont j'ai déjà parlé, était venu donner une force nouvelle aux opinions de M. Robiquet en établissant que la quantité d'azote contenu dans un équivalent de ces corps est la même que celle qui existe dans un équivalent d'ammoniaque; mais des travaux plus récents de M. Régnault, travaux que j'ai eu déjà l'occasion de signaler, vinrent infirmer ceux de M. Liebig, en établissant que ces corps pouvaient être partagés en trois groupes, d'après les proportions d'azote qu'ils contiennent. Dans le premier groupe, formé par les bases qui pour un équivalent contiennent un équivalent d'azote, se rangent l'ammoniaque, la morphine, la codéine et la narcotine. Le second groupe, qui comprend les alcalis organiques, qui pour un équivalent en contiennent deux d'azote, renferme l'urée, la quinine, la cinchonine, l'aricine, la strychnine et la brucine. Le troisième groupe, qui avait été reconnu d'ailleurs par M. Liebig, est formé par la mélamine et l'amméline, qui pour un équivalent en renferment plus de deux d'azote.

M. Berzélius, dans son *Traité de Chimie*, T. V., page 124, considère les alcalis végétaux comme partageant avec l'ammoniaque la propriété de ne pouvoir se combiner avec les oxacides que lorsqu'ils sont métallisés par leur combinaison avec l'eau. M. Dumas, au contraire, dans son *Traité de Chimie*, admet que ces corps sont basiques par eux-mêmes, et qu'ils peuvent se combiner avec les oxacides sans que l'eau intervienne dans la combinaison, car, dit-il, les

---

(1) Elle en contient 4-80 pour cent d'après M. Régnault.

bases organiques anhydres, telles que la cinchonine, la strychnine forment des sulfates qui sont anhydres. Cependant M. Dumas admet qu'elles se comportent vis-à-vis des hydracides à la manière de l'ammoniaque.

M. Régnault, dans ses recherches sur la constitution des alcalis organiques, a constaté ces derniers résultats; en effet, il a vu que ces corps peuvent se combiner avec les hydracides pour former des hydrochlorates, des hydriodates, etc., sans dégagement d'hydrogène, mais il a vu encore que tous les sels formés par la combinaison de ces bases avec les oxacides renferment toujours un équivalent d'eau indispensable à leur constitution, et qu'on ne peut leur enlever sans les décomposer.

Ces résultats des travaux de M. Régnault doivent donc nous engager à admettre, comme nous le faisons pour l'ammoniaque, que les alcalis organiques sont des corps indifférents par eux-mêmes, et qui n'acquièrent des propriétés alcalines et basiques que sous l'influence de l'eau. Alors, en admettant la théorie de l'ammonium comme exacte, nous sommes amenés à admettre, pour les alcalis organiques hydratés ou en combinaison avec les acides, des radicaux métalliques résultant de l'assimilation d'un équivalent d'eau avec leurs éléments.

Ces radicaux, que nous pouvons désigner par le nom de l'alcali, en changeant en *ium* sa terminaison en *ine*, seront désignés alors par les noms de *morphium*, de *brucium*, *strychnium*, *quinium*, etc., et ils seront alors représentés par la formule des corps d'où ils dérivent, augmentée de deux atomes ou d'un équivalent d'hydrogène.

Il n'est pas nécessaire d'avoir isolé ces radicaux métalliques pour en admettre l'existence, car nous savons qu'une foule de corps qui peuvent exister en combinaison dans une multitude de circonstances ne peuvent plus exister lorsque l'on cherche à les obtenir à l'état de liberté. L'acide hyposulfureux, dont nous avons admis pendant si longtemps l'existence sans pouvoir l'isoler, nous en donne un exemple frappant, car il n'y a que dans ces derniers temps que nous avons appris par le travail de M. Langlois et de M. Persoz le procédé pour l'isoler, sinon complétement, du moins pour l'obtenir en dissolution dans l'eau.

En admettant cette opinion sur la basicité des alcalis organiques, il serait sans doute fort curieux de rechercher quelle peut être l'action des acides anhydres sur ces corps. M. Régnault avait annoncé devoir s'en occuper, mais je ne sache pas qu'il ait encore publié les résultats de ses recherches.

Il serait encore très curieux de rechercher si ces *radicaux métalliques organiques* dont nous admettons l'existence sont susceptibles, de même que l'ammonium, de s'amalgamer avec le mercure sous

l'influence de la pile, ou avec le mercure et le potassium, comme cela arrive quand on place un amalgame de potassium dans une capsule de sel ammoniac. Ces recherches sont dignes d'intérêt, et elles sont peut-être celles qui maintenant puissent donner le plus de vraisemblance à l'opinion que j'admets ici.

En admettant cette opinion sur la constitution des corps que nous appelons bases salifiables organiques, on voit qu'il est en quelque sorte impossible de les comparer entre elles d'après des *radicaux indifférents* particuliers, dont elles ne seraient que des degrés d'oxidation ou d'hydratation, et c'est là ce qui me décide à admettre complétement la théorie des *radicaux métalliques organiques*. Il est bien évident d'ailleurs que cette théorie n'infirme en rien l'opinion de M. Dumas, et que ces corps peuvent toujours être considérés comme de véritables amides tant qu'ils sont à l'état de liberté et qu'ils sont anhydres.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

ET OBSERVATIONS

SUR LA PRÉPARATION DE QUELQUES MÉDICAMENTS CHIMIQUES.

SIROP DE RATANHIA.

SYRUPUS CUM RATANHIA.

℞. Extrait de Ratanhia (*Extractum Ratanhiæ*) . . . 32
Eau pure (*Aqua pura*) 250
Sirop simple (*Syrupus simplex*) 1000

Faites dissoudre l'extrait dans la quantité d'eau prescrite, filtrez la dissolution; d'autre part portez le sirop à l'ébullition, et quand il aura perdu un quart de son poids ajoutez-y la solution d'extrait, et passez.

Trente grammes de ce sirop contiennent quatre-vingt-quinze centigrammes d'extrait de Ratanhia.

EXTRAIT DE GAYAC.

EXTRACTUM GUAIACI.

℞. Bois de Gayac râpé (*Guaiacum officinale*) . . 1000
Eau distillée (*Aqua stillatitia*) 10000

Faites bouillir pendant une heure, et passez à travers une toile; soumettez le résidu à une seconde décoction; laissez déposer les liqueurs pendant douze heures; décantez-les et soumettez-les à l'évaporation, à la température de l'ébullition, dans une petite bassine que vous entretiendrez pleine en y faisant tomber continuellement un filet de liqueur; quand celle-ci aura été réduite aux trois quarts, achevez l'évaporation au bain-marie jusqu'en consistance molle; ajoutez alors à la matière environ le huitième de son poids d'alcool à 31 degrés; mélangez exactement, et achevez l'évaporation jusqu'en consistance d'extrait.

MORPHINE.

MORPHINA.

℞. Opium brut (*Opium*). 500
Ammoniaque liquide (*Ammonia aquâ soluta*). . Q.S.

Epuisez l'opium par l'eau froide de toutes ses parties solubles dans ce véhicule : quatre traitements consécutifs faits en employant chaque fois dix parties d'eau pour une d'opium suffisent pour cela si l'on a soin de faire macérer l'opium pendant quelques heures, et de le malaxer entre les mains. Filtrez les liqueurs, évaporez les pour les réduire au quart de leur volume. Ajoutez-y alors de l'ammoniaque, assez pour rendre la liqueur très sensiblement alcaline. Faites bouillir pendant quelques minutes en maintenant toujours un léger excès d'ammoniaque.

Par le refroidissement la morphine encore impure et fortement colorée se précipitera en cristaux grenus qu'on lavera avec de l'eau froide.

Réduisez en poudre cette morphine colorée, mettez-la à macérer dans de l'alcool à 24° Cart. (65 cent.); après 2 heures de macération décantez le liquide alcoolique, faites dissoudre dans de l'alcool à 33° Cart. (85 cent.) bouillant la morphine restante et déjà en grande partie décolorée par l'alcool froid; ajoutez à la dissolution un peu de noir animal, et filtrez; par refroidissement la morphine cristallisera en aiguilles incolores.

En cet état la morphine retient toujours une certaine quantité de narcotine. Pour l'en dépouiller on la fera bouillir avec de l'éther sulfurique dans un ballon à long col surmonté d'un réfrigérant.

La morphine pure est blanche, cristalline, soluble dans l'alcool bouillant, soluble à froid dans une solution faible de potasse caustique : placée sur une lame de platine chauffée au rouge elle doit brûler sans laisser de résidu; par son contact avec le perchlorure de fer elle prend une couleur bleue très foncée; elle rougit fortement par l'acide nitrique concentré; elle peut se combiner avec la plupart des acides.

Après avoir rapporté le procédé décrit dans le Codex je crois devoir faire connaître le procédé suivant, qui me semble préférable :

℞. Opium brut *(Opium)*. . . . . Q. V.
Ammoniaque liquide *(Ammonia aquâ soluta)*. . . . Q. S.

Divisez l'opium en très petits morceaux, et traitez-le à trois reprises diffé-

rentes, et chaque fois par environ quatre fois son poids d'eau froide aiguisée d'acide chlorhydrique, afin de lui enlever tous ses principes actifs solubles.

Versez dans les liqueurs filtrées et mélangées de l'ammoniaque en quantité suffisante pour les rendre alcalines. Il se formera à l'instant un précipité d'un blanc grisâtre et floconneux, qui renferme la morphine, la narcotine, la résine de l'opium, etc. Portez alors la liqueur jusqu'à l'ébullition, afin de donner à ce précipité plus de cohésion, et surtout aussi afin de chasser l'excès d'ammoniaque employée.

C'est probablement par erreur que le Codex prescrit de maintenir toujours dans cette liqueur un léger excès d'ammoniaque, car il est bien évident que la quantité de morphine que l'on obtiendrait alors serait beaucoup moins considérable que celle que l'on doit obtenir. En effet nous savons tous que l'ammoniaque jouit de la propriété de redissoudre, même en proportions considérables, la plupart des alcalis organiques, et notamment la quinine et la morphine. C'est probablement à l'ignorance de ce fait qu'est dû le blâme que l'on a jeté sur le procédé que j'indique actuellement pour préparer la morphine.

Lorsque la liqueur n'exhalera plus d'odeur ammoniacale, ou du moins qu'une très faible, laissez-la refroidir, recueillez le précipité sur un filtre, puis faites-le sécher.

Traitez alors ce précipité à froid par une dissolution aqueuse, faible, de potasse à l'alcool, qui ne dissoudra que la morphine. Saturez alors cette liqueur par de l'acide chlorhydrique en léger excès, puis ajoutez-y un léger excès d'ammoniaque, et faites-la bouillir. Par le refroidissement la morphine se précipitera, et il suffira de la recueillir sur un filtre, de la laver, de la dessécher, puis de la faire dissoudre dans l'alcool bouillant, pour l'obtenir par le refroidissement de cette dissolution sous forme cristalline et parfaitement pure.

Dans le cas où la morphine ainsi obtenue serait colorée, on la purifierait en la transformant en chlorure morphique, que l'on ferait bouillir dans l'eau avec du charbon animal bien dépouillé de sulfures et de carbonates; lorsque la liqueur serait ainsi complétement décolorée, on en précipiterait la morphine au moyen de l'ammoniaque, en se conformant aux préceptes que j'ai indiqués.

La morphine, lorsqu'elle est pure, est blanche, cristalline, soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans une dissolution faible et froide de potasse caustique; chauffée jusqu'au rouge au contact de l'air, elle doit brûler sans laisser de résidu; traitée par l'acide azotique concentré elle prend une couleur rouge intense; elle jouit de la propriété de réduire l'acide iodique en mettant l'iode en liberté; mise en contact avec une dissolution d'un per-sel de fer (aussi neutre que possible), elle développe une couleur bleue très intense. Dans ce cas, selon M. Pelletier, une portion du per-sel de fer est ramenée à l'état de proto-sel, tandis que la morphine, qui a subi l'influence de l'oxigène, se combine avec de l'oxide de fer et forme la combinaison bleue que M. Pelletier désigne sous le nom de *morphite de fer*. Si cet opinion de M. Pelletier est exacte, nous devons admettre que la morphine est susceptible d'éprouver différents degrés de déshydrogénation ou d'oxidation, car les cristaux acides que j'ai obtenus en faisant réagir l'oxigène sur la morphine, et dont j'ai signalé l'existence dans ma thèse, ne jouissent nullement de la propriété de se colorer en bleu par leur contact avec l'oxide ou les sels de fer.

VIN DE GENTIANE.

VINUM CUM RADICE GENTIANÆ.

℞. Racine de Gentiane (*Gentiana lutea*) 64
Alcool à 21° Cart. (56 cent.) (*Alcool*) 128
Vin rouge (*Vinum rubrum*) 2000

Divisez la racine de gentiane; mettez-la dans un vase fermé avec l'alcool; après vingt-quatre heures de contact ajoutez le vin; laissez macérer pendant huit jours en vase clos, et filtrez.

TEINTURE AROMATIQUE.

(*Essence céphalique ou Bon ferme.*)

TINCTURA AROMATICA.

℞. Noix muscades (*Myristica moschata*) 64
Girofles (*Caryophyllus aromaticus*) 64
Cannelle (*Laurus cinnamomum*) 48
Fleurs de grenadier (*Punica granatum*). . . . 48
Alcool à 31° Cart. (80 cent.) (*Alcool*). 1000

Faites macérer pendant quinze jours; passez avec expression, filtrez.

SULFATE DE STRYCHNINE.

SULFAS STRYCHNICUS.

℞. Strychnine (*Strychnina*). 30
Eau (*Aqua*). 150
Acide sulfurique (*Acidum sulfuricum*) . . . . . Q S

Délayez la strychnine réduite en poudre dans l'eau bouillante, ajoutez l'acide étendu de cinq parties d'eau jusqu'à parfaite dissolution de la strychnine; filtrez la liqueur; le sulfate de strychnine cristallisera par refroidissement

1000 parties de ce sel contiennent 85,6 de strychnine.

N. B. On prépare d'une manière semblable presque tous les sels de strychnine.

IODURE DE PLOMB.

IODURETUM PLUMBICUM.

℞. Acétate neutre de plomb (*Acetas plumbicus*). . . 100
Iodure de potassium (*Ioduretum potassicum*). . . Q. S.

Dissolvez séparément les deux substances, versez à froid et par petites portions la solution d'iodure dans celle d'acétate, jusqu'à ce qu'elle cesse d'y produire un précipité jaune; lavez le précipité avec une petite quantité d'eau froide et faites-le sécher.

L'iodure de plomb est jaune; il est légèrement soluble dans l'eau bouillante.

SULFATE DE CINCHONINE.

SULFAS CINCHONICUS.

℞. Cinchonine pure (*Cinchonina*). 45
Acide sulfurique (*Acidum sulfuricum*) . . Q. S.

Délayez la cinchonine dans de l'eau distillée bouillante, ajoutez-y l'acide très étendu d'eau jusqu'à ce que la liqueur présente une légère réaction acide au papier de tournesol.

La liqueur filtrée sera évaporée lentement dans une étuve; le sulfate de cinchonine cristallisera en prismes à quatre pans durs et transparents.

On prépare d'une manière semblable presque tous les autres sels de cinchonine.

BRUCINE.

BRUCINA.

℞. Écorce de fausse angusture (*Cortex pseudoangusturæ*). 1000

Réduisez l'écorce en poudre grossière, et traitez-la à trois reprises par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique; évaporez les liqueurs jusqu'à ce qu'une petite quantité prise pour essai préci-

pite abondamment par l'ammoniaque; versez-y alors un lait de chaux préparé dans la proportion de trente grammes de chaux par cinq hectogrammes d'écorce employée; lavez le précipité avec un peu d'eau froide, et après l'avoir fait sécher traitez-le par de l'alcool bouillant. Trois ou quatre traitemens suffisent ordinairement pour l'épuiser.

Évaporez l'alcool et combinez la matière restante avec l'acide sulfurique étendu préalablement de dix à quinze parties d'eau.

Le sulfate de brucine obtenu sera redissous dans l'eau et décoloré par le charbon animal; après cristallisation on le fera redissoudre dans dix parties d'eau bouillante, et on précipitera la brucine par l'ammoniaque.

La brucine pure doit se dissoudre entièrement à froid et par trituration dans dix parties d'alcool à 28° Cart. (74 cent). On peut obtenir de la brucine des eaux mères de la strychnine retirée de la noix vomique; c'est surtout sur cette dernière qu'on doit faire l'essai que nous venons d'indiquer: s'il reste un sédiment peu soluble dans l'alcool froid, mais soluble dans l'alcool bouillant, on doit présumer qu'elle contient de la strychnine et la rejeter entièrement.

PIPERIN.

PIPERINUM.

℞. Poivre blanc (*Piper album. pipernigrum decorticatum*). 200
Alcool à 33° Cart. (85 cent.) . . . . Q. S.

Épuisez le poivre au moyen de trois ou quatre traitements par l'alcool bouillant; filtrez; distillez l'alcool au bain-marie; faites bouillir la matière résinoïde qui restera avec de l'eau contenant $\frac{1}{100}$ de potasse caustique, lavez le résidu à l'eau froide; faites-le dissoudre dans l'alcool à 38° Cart. (92 cent.); filtrez sur un peu de charbon animal; portez la dissolution à l'étuve. Par l'évaporation spontanée le piperin se séparera en cristaux prismatiques légèrement colorés en jaune.

On le purifie en le faisant dissoudre dans l'alcool et cristalliser de nouveau.

Le Codex, pour préparer ce corps, prescrit un procédé qui est sans doute fort bon; mais je lui préfère le suivant indiqué par M. Thouery, pharmacien à Solomiac, et qui, de l'avis de MM. Barruel père et fils, est le plus convenable. Ce procédé, qui est indiqué par MM. Idt et Chevallier, dans leur *Manuel du Pharmacien*, est le suivant:

Faites digérer à une température de 40 à 50° centigrades, 1 kil. de poivre moulu dans 1750 gram. d'alcool à 36°; portez ensuite la température à 80°;

laissez reposer, puis décantez; recommencez l'opération avec de nouvel alcool, exprimez le marc, mélangez les liqueurs et laissez-les refroidir pour en séparer une matière grasse floconneuse qui se précipite. Filtrez la liqueur, puis, après l'avoir mélangée avec environ 220 gram. de chaux vive pulvérisée, faites-la chauffer doucement d'abord, puis enfin faites-là bouillir, en agitant de temps en temps, jusqu'à ce que la liqueur de brune qu'elle était soit devenue opaline. Décantez-la alors, puis traitez le dépôt calcaire par de l'alcool. Réunissez les liqueurs filtrées et portez-les dans une étuve chauffée de 25 à 30° et abandonnez au repos. Par l'évaporation ainsi ménagée, on obtient du pipérin b en cristallisé, d'une légère couleur opaline et qui est presque entièrement privé de matière colorante.

Les eaux-mères précipitées par l'eau fournissent une nouvelle quantité de pipérin, qui se dépose, tandis que la liqueur est surnagée par une matière huileuse, dont je vais parler tout à l'heure.

On purifie le pipérin ainsi obtenu en le faisant redissoudre dans l'alcool, traitant par le charbon, faisant évaporer et cristalliser.

MM. Barruel père et fils, en suivant le procédé que je viens de décrire pour la préparation du pipérin, ont été dans le cas d'extraire une assez grande quantité d'une matière huileuse, par la distillation de l'alcool provenant du traitement du poivre, et qui avait éprouvé le contact de la chaux. Cette matière huileuse était jaunâtre, elle avait la consistance de l'huile de girofles; sa saveur se rapprochait beaucoup de celle du pipérin. Elle fut enfermée dans un flacon qui n'en était rempli qu'à moitié; après sept à huit mois d'abandon à lui-même, ce liquide huileux s'était presque complétement transformé en des cristaux solides, qui, ayant été examinés, présentèrent la forme et les caractères du pipérin lui-même.

Les eaux-mères provenant du traitement alcoolique de la chaux combinée avec le pipérin, ayant été traitées par l'eau, ainsi que je l'ai déjà dit, donnèrent également une matière huileuse plus consistante que celle dont je viens de parler, mais qui, abandonnée à elle-même, finit par se convertir aussi en cristaux de pipérin.

Il me semble que l'on peut conclure de cette observation, dont je dois la connaissance à l'obligeance de M. E. Barruel, que la matière huileuse doit être isomère avec le pipérin, et qu'elle ne doit sa fluidité qu'à un arrangement différent de ses molécules !